## CEMENT DISPERSANT

Publication number: JP62119147

Publication date:

1987-05-30

Inventor:

TSUBAKIMOTO TSUNEO; TAWARA HIDEYUKI; HIRATA TAKESHI; ITO HIROSHI; KOBAYASHI

**HIROYA** 

Applicant:

NIPPON CATALYTIC CHEM IND

Classification:

- international:

C04B24/26; B01F17/00; C04B24/16; C04B28/02; C07C67/00; C07C301/00; C07C303/22; C07C303/24; C07C309/09; C08F20/38; C08F220/38; B01F17/00; C04B24/00; C04B28/00; C07C67/00; C07C301/00; C07C303/00; C07C309/00; C08F20/00; C08F220/00;

(IPC1-7): C04B24/26; C07C143/11; C08F220/38

- european:

B01F17/00M; C04B24/16P2 Application number: JP19850257735 19851119 Priority number(s): JP19850257735 19851119

Also published as:

EP0291590 (A1) EP0291590 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP62119147

Abstract of corresponding document: EP0291590

A cement dispersant having as a main component thereof at least one polymer selected from the group consisting of polymers obtained from (A) 0.1 to 100 mol% of a sulfonic acid type monomer represented by the formula I: <CHEM> wherein R stands for hydrogen atom or methyl group, X stands for hydrogen atom, a monovalent metallic atom, a divalent metallic atom, ammonium group, or an organic amine group, A and B independently stand for an alkylene group of 2 to 4 carbon atoms, m stands for 0 or an integer of the value of 1 to 100, and the alkylene oxide group of 2 to 4 carbon atoms in the portion, (AO)m may be bound in any desired sequence, and (B) 99.9 to 0 mol% of other monomer copolymerizable with said sulfonic acid type monomer, and polymers obtained by neutralizing said polymers with an alkaline substance.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

① 特許出願公開

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62 - 119147

(int Cl.4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和62年(1987)5月30日

C 04 B 24/26

D - 7059 - 4G

C 07 C 143/11 // C 08 F 220/38

Z-7059-4G 7188-4H 8319-4J MMU

(全8頁) 未請求 発明の数 1 審査請求

49発明の名称

セメント分散剤

本

原

昭60-257735 创特 顖

昭60(1985)11月19日 22出 願

79発 明 者 佰 雄 費中市新千里北町2丁目10番4号

者 73発 明 B 秀 行

大阪市東淀川区南江口3丁目1番49号

②発 明 者 枚  $\blacksquare$  健

宏

男

堺市東浅香山町 4 丁65号 花田社宅11棟60

②発 明 者 伊 藤

辪

尼崎市塚口本町6丁目10番21号

也 ②発 明 者 小 林 博

箕面市箕面 6 丁目10番35号

日本触媒化学工業株式 ②出 顖 人

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

会社

19代理

山口 剛

ı₽Π

1、発明の名称

セメント分散剤

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

$$C H 2 = \begin{matrix} R \\ ! \\ C \\ C O 2 - (-A O) + (-A O) + (-A O) \end{matrix}$$

(但し、式中Rは水浆またはメチル塩を表わし、 Xは水素,一価金配、二価金配、アンモニウム基 または有機アミン塾を表わし、AおよびBはそれ ぞれ独立に炭素数2~4のアルキレン基を表わし、 ■ は 0 または 1 ~ 5 0 の整数である。)で示され る単量体(イ)

および必要により共重合可能な他の単量体(ロ) を用いて導かれた重合体(A)および/または該 甄 合 体 ( A ) を 更 に ア ル カ り 性 物 質 で 中 和 し て 切 られた塩合体(B)を主成分とするセメント分散 剂。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はセメント分散剤に関するものである。 より詳しくは、モルタル工事やコンクリート工事 においてその作業性の改善、強度や耐久性の向上、 ひびわれ性の減少あるいはその他の物性の向上を 目的として使用されるセメント分散剤に関するも のである。

### [従来の技術]

従来、セメント分散剤としてはリグニンスルホ ン酸塩、グルコン酸やグルコヘプトン酸等の塩、 ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩、ボ リ サッカライド / 塩 化 カ ル シ ウ ム / ト リ エ タ ノ ー ルアミン配合相成物などが利用されている。リグ ニンスルホン酸塩は亜硫酸パルプ製造工程より得 られるものであるが、その減水効果にバラツキが あり、また、空気混入量の増大によりモルタルや コンクリートなどの物性に悲影響を与えることが ある等の欠点がある。グルコン酸やグルコヘプト ン酸等の塩は、高い流動性を確保するために添加 母を多くすると著しい硬化遅延性及び硬化不良を示し、利用上の大きな降害となっている。ポリサッカライド系のセメント分散剤としてはデンアン加水分解物があるが、これ単独使用では硬化遅延性が大きいため、通常塩化カルシウムや水溶性アミンと併用されている。しかし塩化カルシウムは鉄筋の防箭上有容である。

ナフタレンスルホン酸・ホルマリン組合物塩系のセメント分散剤は、減水効果にすぐれ、大きな硬化退延性を示すことなく高い流動性を確保できる為に、コンクリートニ次製品製造用高性能減水剤として、またレディミクストコンクリートの流動化剤として広く使用されている。

### [発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、ナフタレンスルホン酸・ホルマリン結合物塩系のセメント分散剤は、減水効果の持続時間が短く、分散剤を添加して20~30分後にはコンクリートの流動性(スランプ)が大幅に小さくなり、いわゆるスランプロスが著しいという欠点があった。従って、例えばモルタルやコ

[ 岡照点を解決するための手段および作用] 水発明は一般式

$$C H 2 = \begin{matrix} R \\ I \\ C \\ C O 2 - (A O + B + S O 3 X) \end{matrix}$$

(但し、式中Rは水素またはメチル基を表わし、 Xは水素・一価金属、二価金属、アンモニウム基 または有機アミン基を表わし、AおよびBはそれ でれ独立に炭素数2~4のアルキレン基を表わし、 a は O または 1~5 O の整数である。)で示され る単遺体(イ)および必要により共産合可能な の単量体(ロ)を用いて導かれた遺合体(A)を の単量体(ロ)を用いて導かれた遺合体(B)を よび/または該重合体(B)を主成分とする るセメント分散剤に関するものである。

本発明で用いられる単量体 (イ) は、前記一般 式で示されるスルホン酸系単量体である。単量体 (イ)の例としては、2-スルホエチル(メタ)

本発明者は、このような現状に臨み鋭意検討した結果、本発明に到達した。したがって本発明は大きな硬化遅延性を示すことなく高い流動性を確保でき、かつ高い流動性の持続時間が長く、安定した作業性を確保することができるスランプロス防止性能に優れたセメント分散剤を提供するものである。

アクリレート、2-スルホプロピル(メタ)アク リレート、3-スルホプロピル(メタ)アクリレ -ト、1-スルホプロパン-2-イル(メタ)ア クリレート、2ースルホプチル(メタ)アクリレ ード、3-スルホプチル(メタ)アクリレート、 4-スルホプチル(メタ)アクリレート、1-ス ルホブタンー2ーイル(メタ)アクリレート、1 - スルホプタン - 3 - (メタ) アクリレート、2 - スルホブタン- 3 - イル(メタ)アクリレート、 2-メチル-2-スルホプロピル(メタ)アクリ レート、2 - メチルー3 - スルホプロビル (メタ) アクリレート、1、1 - ジメチル - 2 - スルホエ チル(メタ)アクリレート等のスルホアルキル (メタ) アクリレート 類及びその一価金属塩、ニ 価金属塩、アンモニウム塩もしくは有機アミン塩: スルホエトキシポリエチレングリコールモノ(メ タ) アクリレート. スルホプロポキシポリエチレ ングリコールモノ(メタ)アクリレート、スルホ プトキシポリエチレングリコールモノ (メタ)ア

クリレート. スルホエトキシポリプロピレングリ

## 特開昭62-119147(3)

コールモノ(メタ) アクリレート. スルホプロボ キシボリプロピレングリコールモノ(メタ) アク リレート. スルホプトキシボリプロピレングリコールモノ (ソタ) アクリレート 等のスルホア アリコールモノ (メタ) アクリコールモノ (メタ) アフリント 類及びその一 値 歳塩. 二価金属 塩. アマンモニウム塩もしくは 7 でき、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

本発明で必要により用いられる単単体(ロ)は、単量体(イ)と共盛合可能な単量体である。単一をはてはアクリル酸、メタクリル酸・スタクリル酸・スタクリル酸・スタクリル酸・スタクリル酸・スタクリル酸・スタクリル酸・スタクリル酸・スタクリル酸・スタクリル酸・スタン酸等の不超過に、スタンは、カールとのエステル;(メタ)アクリルアミド:酢

トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n - ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素:酢酸エチル:アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物等が挙げられる。

原料単出体及び得られる雙合体(A)の溶解性 並びに該壁合体(A)の使用時の便からは、水及 び炭素数 1~4の低級アルコールよりなる群から 選ばれた少なくとも 1 種を用いることが好ましい。 炭素数 1~4 の低級アルコールの中でもメチルア ルコール、エチルアルコール、イソプロピルアル コールが特に有効である。

水媒体中で騒合を行う時は、型合同始剤としてアンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の低合同始剤が使用される。この際亜硫酸水素ナトリウム等の促進剤を併用することもできる。又、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、酢酸エチルあるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ペンソイルパーオキシド等のパーオキシド;クメンハイドロパーオキシド等のハーオ

酸ビニル、 桁酸プロペニル等の酐酸アルケニルエステル: スチレン・p ーメチルスチレン・スチレンスルホン酸等の芳香族ビニル: 塩化ビニル等を挙げることができ、これらの1 種又は2種以上を用いることができる。

単風体(ロ)は得られる重合体(A)又は重合体(B)が水溶性となる範囲の最を用いることができる。単価体(ロ)の中でも、不飽和カルボン酸類並びにその塩類を選択して単低体(イ)に併用することにより、セメント分散性能により優れた重合体(A)および/または重合体(B)が得られる傾向にある。

重合体(A)を製造するには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を重合させればよい。重合は溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

容媒中での集合は回分式でも連校式でも行うことができ、その際使用される溶媒ととては、水:メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール:ペンゼン.

塊状蛋合は、重合同始剤としてベンソイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド:クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド:アソピスイソプチロニトリル等の脂肪族アソ化合物等を用い、50~150℃の温度範囲内で行われる。

このようにして得られた重合体 ( A ) は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して得られる低合体 ( B ) をセメント分散剤の主成分として用いてもよい。このようなアルカリ性

物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、 塩化物及び炭酸塩;アンモニア、有機アミン等が 好ましいものとして挙げられる。

また顧合体(A)の分子層は広い範囲のものが 使用できるが、1000~ 100,000の範囲内のものが 好ましい。

重合体(A)および/または重合体(B)は、これらそれぞれの単独又は混合物をそのままセメント分散剤として使用することができる。また、重合体(A)および/または重合体(B)を主成分とし他の公知のセメント混和剤と組み合せて使用する際、このような公知のセメント混和剤としては、例えば従来のセメント分散剤、空気運行剤。セメント湿潤分散剤、防水剤、強度増進剤、硬化促進剤等を挙げることができる。

本発明のセメント分散剤は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬性セメント、あるいは石膏等のセメント以外の水硬材料等に用いることができる。

本発明のセメント分散剤の使用方法としては、

しかしながら、このような理由により、本発明 のセメント分散剤が何ら制限を受けるものではない。

### [発明の効果]

本発明のセメント分散剤は、セメント組成物に大きな硬化遅延性をもたらすことなく、高い流動性を発揮し、かつ優れたスランプロス防止性能を有しており、モルタル工事やコンクリート工事において、作業性に若しい改善をもたらすものであ

例えば様り混ぜ水に溶解したのちセメント組成物 調製時に練り混ぜ水と同時に添加する方法、ある いは既に練り上がったセメント組成物に添加する 方法等のいずれの方法も採用できる。

また、単量体 (ロ) の中でもカルボン酸基含有単位体を選択して共重合し、重合体 (A) および / または重合体 (B) 中にカルボン酸基を導入することにより、セメント分散性能により良い結果 が得られる傾向にあるが、これは、カルボン酸基

る。したがって、本発明のセメント分散剤は、コンクリートニ次製品製造用高性能減水剤として、またレディミクストコンクリートの流動化剤として有効に使用できるものである。

### [実施例]

次に本発明のセメント分散剤について参考例及び実施例を挙げて更に詳細に説明するが、もちろん本発明はこれだけに限定されるものではない。 尚、例中特にことわりのない限り%は重量%を、また部は重量部を表わすものとする。 参考例1

温度計、撹拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および遠流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 3 7、 2 節を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素 置換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。

次いで、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩5部、アクリル酸ナトリウム15部および水30部からなる単量体混合溶液と5%過硫酸アンモニウム水溶液8.5部とのそれぞれを2時間で添加し、添加終了後さらに5%過硫酸アンモ

ニウム水溶液 4.3 部を 1 時間で添加した。 添加完了 後引き続き 9 5 ℃ の温度に 1 時間保持し、重合反応を完了させ、 平均分子量が 5000の 共重合体 (1) の 2 0 % 水溶液を得た。

この共重合体(1) の20%水溶液の pHおよび 粘度を第1表に示した。

### 参考例2

温度計、撹拌機、滴下ロート、N2ガス導入管 および返流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 39、3部を仕込み、慢拌下に反応容器内を窒素 置換し、窒素穿明気下で95℃まで加熱した。

次いで、2ースルホエチルメタクリレートナトリウム塩10部、アクリル酸ナトリウム10部ははび水30部からなる単量体混合溶液と5%過酸アンモニウム水溶液で7.1部とのそれぞれを2時間で添加し、添加終了後さらに5%過過にアン 時間で添加した。20分子 題が4500の共進合体(2)の20%水溶液を得た。この共興合体(2)

温度計、脱拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および湿流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 4 2 . 8 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素 環境し、露紧雰囲気下で95℃まで加熱した。次いで、3 - スルホブロポキシポリエチレングリコ の20%水溶液の pHおよび粘度を第1裂に示した。

#### 经老别3

温度計、競拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および退洗冷却器を備えたガラス製反応容器に水 4 1 . 4 部を仕込み、提拌下に反応容器内を窒素 置扱し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。

次いで、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩15部、アクリル酸ナトリウム5部および水30部からなる単価体混合溶液と5%温硫酸アンモニウム水溶液5、7部とのそれぞれを2時間で添加した。添加完了後引き続き95℃の湿度に1時間保持し、適合反応を完了させ、平均分子量が3500の共重合体(3)の20%水溶液を得た。この共重合体(3)の20%水溶液を得た。この共重合体(3)の20%水溶液のpHおよび粘度を第1表に示した。

温度計、攪拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および湿流冷却器を備えたガラス製反応容器に水

一ルモノアクリレートのナトリウム塩(エチレンオキシドの平均付加モル数10個)12部、アクリル酸ナトリウム8部および水30部からなる単品が混合溶液と5%過硫酸アンモニウム水溶液4.8部とのそれぞれを2時間で添加し、添加を1時間で添加した。添加完了であった。では1時間保持し、煙合反応を完了させ、平均分子母が6000の共重合体(5)の20%水溶液の pH および粘度を第1表に示した。

### 终考例 6

温度計、撹拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および退流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 45.6部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素 環換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。次いで、3ースルホブロボキシボリエチレングリートのナトリウム塩(エチレンオキシドの平均付加モル数'2個)20部および水30部からなる単量体溶液と5%過硫酸アンモ ニウム水溶液 2. 9部とのそれぞれを 2 時間で添加し、添加終了後さらに 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 1. 5 部を 1 時間で添加した。添加完了後引き続き 9 5 ℃の温度に 1 時間保持し、延合反応を完了させ、平均分子量が 4500の重合体 (6) の 2 0 % 水溶液の pH および粘度を第 1 表に示した。

第 1 表

参	考	574	(共) 重流	≥ik	20%水溶液(往1)		
	7	1/3	(87)	J PP	рH	粘度 (cps )	
参	竹例	1	共重合体	(1)	7.3	9.9	
	<i>a</i>	2	" .	(2)	7.2	8.8	
	v	3 .	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	(3)	7.1	8.1	
	7	4	-	(4)	7.5	7. 2	
	7	5	,,	(5)	7.2	9.0	
	v .	6	重合体	(6)	7.1	8. 5	

(注1) pHおよび粘度は25℃にて測定した。 なお、粘度の測定は精機工業研究所製B型粘度計を用い、 60r.p.m.にて行った。

空気量を測定した。

練り上り後、可傾式ミキサーの回転数を 3 r.p.m.に下げて、引き続き練り混ぜを行い、60 分後のスランプおよび空気量を測定して、それら の経時変化をみた。

また、得られた流動化コンクリートの圧縮強度 および凝結時間も測定した。これらの測定結果を 第2表に示した。

なお、スランプ、空気型、圧縮強度および凝結、時間の測定方法や圧縮強度供試体の採取方法は、 すべて日本工業規格(JIS A6204)に単 処して行った。

### **実施例2~6**

セメント分散剤として、第2表に示されたような参考例2~6で得た(共)適合体(2)~(6)を第2表に示された添加品で使用する他は、実施例1と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第2表に示す。

### 実施例1

セメントとして普通ポルトランドセメント(住 友セメントの関り、細骨材として淀川産川砂(比 重 2 . 5 1 . 租 粒 率 [ F . M . ] 2 . 7 8 ) 、 相 骨材として高槻産砕石(比重2.68、粗粒率 [F. M.] 6.73) およびセメント分散剤と して参考例1で得た共重合体(1)を用い、単位セ (水/セメント比53%)、単位細骨材図807 kg/m³、単位粗骨材置972kg/m³(柳骨材 率47%) およびセメント分散剤添加量0.25 %(対セメント)の配合で、練り混ぜ量が30~ となるようにそれぞれの材料を計量し、可知式ミ キサーに全材料を投入した。直ちに回転数35 r.p.m.で3分間練り混ぜを行い、目標スランプ 2 1 ㎝、目標空気固4、5%(目標空気量に達し ない場合は微量の空気連行剤 山宗化学㈱製「ヴ ィンソル」を使用した。)の流動化コンクリート を調製した。得られた練り上り直後の流動化コン クリートをサンプリングし、そのスランプおよび

### 比较别 1

実施例1において共重合体(1)の代わりに市阪のナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン 総合物をセメント分散剤として添加量 0 . 4 % (対セメント)で使用する他は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ。空気最、圧縮強に示す。

### 比較例2

実施例1において共重合体(1)の代わりに市販のリグニンスルホン酸ナトリウム塩をセメント分散剤として添加量0.4%(対セメント)で使用する他は、実施例1と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第2表に示す。

### 比较例3

実施例1において共重合体(1)の代わりに市販のポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量5000)

# 特開昭62-119147 (ア)

をセメント分散剤として添加面の、3%(対セメ ント)で使用する他は、実施例1と同様の操作を 探り返して、比較用の流動化コンクリートを調製 し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結 時間を測定した。測定結果を第2表に示す。

> a 2

	使用したセメント分散剤		放り上り直接		60分数		スランプ残存率	圧粘強度	凝精時間
<del></del>		孫 加 瓜(X) (対セメント)	スランプ (ca)	空気皿(%)	スランプ (ca)	立灵空 (X)	(X) (住1)	材令28日 (kg/cm²)	(時:分) 始 発/種 結
実施例1	共血合体 (1)	0.25	21.2	4.0	16.5	4.2	78	370	6:26/8:31
<b>"</b> 2	a (2)	0.25	20.8	4.3	16.2	4.3	78	379	6:03/8:19
# 3	# (3)	0.30	21.0	4.0	15.9	4.3	76	376	5:54/8:05
* 4	. # (4)	0.20	21.1	4.8	17.9	4.5	85	371	6:12/8:22
<b>7</b> 5	<b>"</b> (5)	0.20	21.7	4.7	18.0	4.9	83	369	6:19/8:30
* 6	但合体 (6)	0.30	21.1	4.6	16.0	4.5	76	370	5:50/8:01
J比較例 1	NSF (注2)	0.40	21.1	4.1	10.5	3.7	50	373	5:49/8:03
比较例2	LS (注3)	0.40	21.5	6.4	12.2	5.1	. 57	342	7:32/9:37
比较到3	PSA (社4)	0.30	21.6	1.0	13.0	4.1	60	368	6:51/9:02

(注1) スランプ残存率(X) = <u>60分後スランプ</u> ×100 棟り上り直接スランプ

(注2) NSF: ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン総合物(注3) LS: リグニンスルホン酸ナトリウム塩

(社4) PSA:ポリアクリル限ナトリウム (平均分子川5000)

# 特開昭62-119147 (8)

第2衷の結果から、本発明のセメント分散剤がほとんど硬化遅延性を示すことなく、優れたスランプロス防止性能を発揮することは明白である。

特許出願人 日本触媒化学工象株式会社代理人 山口 期 男